



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 195 19 665 C 1

51 Int. Cl.⁶:
B 05 D 1/38
B 05 D 7/14
C 25 D 13/12

21 Aktenzeichen: 195 19 665.1-45
22 Anmeldetag: 30. 5. 95
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 9. 96

DE 195 19 665 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

74 Vertreter:

Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

72 Erfinder:

Blum, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 42897 Remscheid,
DE; Stranghöner, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 45549
Sprockhövel, DE; Engel, Dieter, Dipl.-Chem. Dr.,
42349 Wuppertal, DE; Klein, Klausjörg, Dipl.-Ing.,
42289 Wuppertal, DE; Kühhirt, Walter, Dipl.-Chem.
Dr., 42857 Remscheid, DE; Kimpel, Matthias,
Dipl.-Chem. Dr., 58332 Schwelm, DE; Siever,
Friedrich-Ludwig, Dipl.-Ing., 58332 Schwelm, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	42 15 070 A1
DE	38 39 905 A1
US	36 74 671

54 Verfahren zur Mehrschichtlackierung

- 57 Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine erste Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wässrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, wobei man als Überzugsmittel (I) ein solches verwendet, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Überzugsschicht führt, worauf nach dem Einbrennen der ersten Überzugsschicht eine elektrisch isolierende zweite Überzugsschicht aus einem von (I) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren wässrigen Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen und mit einer vierten, transparenten Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel überlackiert und mit dieser gemeinsam eingebrannt wird, worauf gegebenenfalls eine oder mehrere weitere transparente Überzugsschichten aufgetragen werden, wobei die Gesamttrockenschichtdicke des Lackaufbaus bei 90 bis 130 µm und die Trockenschichtdicke der transparenten Überzugsschicht bzw. der transparenten Überzugsschichten bei 40 bis 80 µm liegt.

DE 195 19 665 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung leitfähiger, insbesondere metallischer Substrate, das besonders zur Kraftfahrzeuglackierung geeignet ist.

Heutige, hochwertige Kraftfahrzeugserienlackierungen bestehen im allgemeinen aus einer elektrophoretisch aufgetragenen vor Korrosion schützenden Grundierung und nachfolgend durch Spritzlackierung aufgetragenen Folgeschichten bestehend aus einer Füllerschicht und einer anschließend aufgetragenen dekorativen Zwecken dienenden Lackierung aus farb- und/oder effektgebender Basislackschicht und einer die Oberfläche versiegelnden schützenden Klarlackschicht.

Die Gesamtschichtdicke derartiger Kraftfahrzeuglackierungen liegt in der Praxis zwischen 90 und 130 µm, die sich als Summe aus 15 bis 25 µm Schichtdicke für die Grundierung, 30 bis 40 µm für die Füllerschicht, 10 bis 25 µm für die Basislackschicht und 30 bis 40 µm für die Klarlackschicht ergibt. Diese Schichtdicken werden erheblich überschritten wenn Lackierungen mit besonders gutem optischem Erscheinungsbild, d. h. mit herausragendem Glanz und Decklackstand beispielsweise bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen der Ober- und Luxusklasse erzielt werden sollen. In der DE-A-42 15 070 und in der DE-A-38 39 905 wird beispielsweise der Auftrag mehrerer Klarlackschichten auf eine Basislackschicht beschrieben. Es ergeben sich dann Schichtdicken von über 110 µm, z. B. bis zu 170 µm, was aus Gründen der Materialersparnis und Gewichtersparnis am fertigen Fahrzeug unerwünscht ist.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere Kraftfahrzeuglackierungen, die den Anforderungen eines herausragenden Glanzes und Decklackstandes genügen, ohne das normale Maß der Gesamtschichtdicken von Kraftfahrzeuglackierungen zu überschreiten und ohne dabei Nachteile im Gesamteigenschaftsniveau hinnehmen zu müssen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe überraschenderweise gelöst werden kann durch ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine erste Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Überzugsmittel (I) ein solches verwendet, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Überzugsschicht führt, worauf nach dem Einbrennen der ersten Überzugsschicht eine elektrisch isolierende zweite Überzugsschicht aus einem von (I) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen wird und mit einer vierten, transparenten Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel überlackiert und mit diesem gemeinsam eingebrannt wird, wobei die vierte Schicht entweder als Deckschicht gebildet wird oder als Zwischenschicht, auf die anschließend eine oder mehrere weitere transparente Überzugsschichten aufgetragen werden, wobei die Schichten des Lackaufbaus in einer Dicke aufgetragen werden, die zu einer Gesamttrockenschichtdicke von 90 bis 130 µm, bevorzugt unter 110 µm und einer Trockenschichtdicke

der transparenten Überzugsschicht oder einer Gesamtschichtdicke der transparenten Überzugsschichten von 40 bis 80 µm, bevorzugt von 50 bis 60 µm führen. Werden mehrere Klarlackschichten aufgetragen, so können diese aus dem gleichen oder verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln erstellt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als elektrophoretisch abscheidbare, jedoch voneinander verschiedene Überzugsmittel (I) und (II) an sich bekannte anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke (ETL) verwendet werden zur Erzeugung der ersten und zweiten Überzugsschicht, wobei gilt, daß das elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel (I) Bestandteile enthält, die der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem von (I) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen.

Bei den Überzugsmitteln (I) und (II) handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-%. Dieser besteht aus üblichen Bindemitteln, wobei zumindest ein Teil der Bindemittel ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie gegebenenfalls zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen trägt, sowie gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern, elektrisch leitfähigen Bestandteilen, Füllstoffen, Pigmenten und lacküblichen Additiven.

Die ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen der Bindemittel können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, saure Gruppen, wie -COOH, -SO₃H und/oder -PO₃H₂ und die entsprechenden, mit Basen neutralisierten anionischen Gruppen sein. Sie können auch kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z. B. basische Gruppen, bevorzugt stickstoffhaltige basische Gruppen sein; diese Gruppen können quarternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z. B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z. B. Ameisensäure oder Essigsäure in ionische Gruppen überführt. Beispiele sind Amino-, Ammonium-, z. B. quartäre Ammonium-, Phosponium-, und/oder Sulfonium-Gruppen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können zur Herstellung der ersten und/oder zweiten Überzugsschicht beispielsweise die üblichen anionischen Gruppen enthaltenden anodisch abscheidbaren Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) verwendet werden. Beispiele sind solche, wie sie in der DE-A-28 24 418 beschrieben werden. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, (Meth)acrylcopolymerharzen, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von beispielsweise 300—10000 und einer Säurezahl von 35—300 mg KOH/g.

Die Bindemittel tragen -COOH, -SO₃H und/oder PO₃H₂-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Bindemittel können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Die Lacke können daher auch übliche Vernetzer enthalten, z. B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar zur Herstellung der ersten und/oder zweiten Überzugsschicht sind die üblichen kathodischen Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer

Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z. B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern einsetzbare Basisharze und Vernetzer sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden sogenannte "no-yellowing"-KTL-Systeme eingesetzt, die eine Vergilbung oder Verfärbung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierungen beim Einbrennen vermeiden. Beispielsweise handelt es sich dabei um mittels speziell ausgewählter blockierter Polyisocyanate vernetzende KTL-Systeme, wie beispielsweise in EP-A-0 265 363 beschrieben.

Das Elektrotauchlack(ETL)-Überzugsmittel (I) enthält elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile. Sie sollen der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand, beispielsweise zwischen 10^3 und 10^8 Ohm · cm verleihen. Beispiele für derartige Bestandteile sind teilchenförmige anorganische oder organische elektrische Leiter oder Halbleiter, wie beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z. B. aus Aluminium, Kupfer oder Edelstahl, Molybdänsulfid oder auch Polymere mit elektrischer Leitfähigkeit, wie z. B. bevorzugt Polyanilin. Beispiele für derartige Bestandteile enthaltende Elektrotauchlacke, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, findet man in US 3 674 671, GB 2 129 807, EP-A-0 409 821 und EP-A-0 426 327. Die elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile sind in dem ETL-Überzugsmittel (I) in einer derartigen Menge enthalten, daß der gewünschte spezifische Widerstand der daraus abgeschiedenen Überzugsschicht im eingebrannten Zustand erreicht wird. Bezogen auf den Festkörpergehalt des ETL-Überzugsmittels (I) beträgt der Anteil des oder der elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile beispielsweise zwischen 1 und 30 Gew.-%. Der Anteil kann vom Fachmann leicht ermittelt werden; er ist beispielsweise abhängig vom spezifischen Gewicht, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Teilchengröße der eingesetzten elektrischen Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile. Es können ein oder mehrere dieser Bestandteile in Kombination vorliegen.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer sowie den im ETL-Überzugs-

mittel (I) enthaltenen, der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteilen können die ETL-Überzugsmittel (I) und (II) Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen beispielsweise die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Füllstoffe in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.

Als Additive sind die üblichen Additive möglich, wie sie insbesondere für ETL-Überzugsmittel bekannt sind. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Lösemittel, insbesondere jedoch Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, als ETL-Überzugsmittel (I) ein KTL-Überzugsmittel und als ETL-Überzugsmittel (II) ein ATL-Überzugsmittel zu verwenden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht an sich bekannte farb- und/oder effektgebende Basislacküberzugsmittel verwendet, wie sie zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden und in großer Zahl beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt sind.

Die für die Erzeugung der dritten Überzugsschicht erfindungsgemäß verwendbaren Basislacke können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Basislacken kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren farb- und/oder effektgebenden Basislacke sind flüssige Überzugsmittel. Es kann sich um ein- oder mehrkomponentige Überzugsmittel handeln, einkomponentige sind bevorzugt. Es kann sich um Systeme auf Basis organischer Lösemittel handeln oder es handelt sich bevorzugt um Wasserbasislacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z. B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch, stabilisiert sind.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren für die Herstellung der dritten Überzugsschicht verwendbaren Basislacküberzugsmitteln handelt es sich um übliche Lacksysteme, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend oder selbsttrocknend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acrylcopolymerharze verwendet werden. Im Fall der bevorzugten Wasserbasislacke sind bevorzugt Polyurethanharze enthalten, besonders bevorzugt mindestens zu einem Anteil von 15 Gew.-%, bezogen auf den Festharzgehalt des Wasserbasislacks. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d. h. die Vernet-

zer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind:

Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/Freies Isocyanat, Hydroxyl/Blockiertes Isocyanat, Carboxyl/Epoxid. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Basislack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Basislacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basislacke enthalten neben den üblichen physikalisch trocknenden und/oder chemisch vernetzenden Bindemitteln anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z. B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z. B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente.

Weiterhin können die Basislacke lackübliche Additive enthalten, wie z. B. Füllstoffe, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antikratermittel oder insbesondere Lichtschutzmittel, gegebenenfalls in Verbindung mit Antioxidantien.

Beispiele für Basislackssysteme auf Lösemittelbasis, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, findet man in DE-A-37 15 254, DE-A-39 13 001, DE-A-41 15 948, DE-A-42 18 106, EP-A-0 289 997 und WO-91 00 895.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbaren Wasserbasislackssysteme findet man in DE-A-29 26 584, DE-A-36 28 124, DE-A-38 41 540, DE-A-39 03 804, DE-A-39 15 459, DE-A-40 01 841, DE-A-40 09 857, DE-A-40 11 633, DE-A-41 07 136, DE-A-41 22 266, EP-A-0 089 497, EP-A-0 226 171, EP-A-0 228 003, EP-A-0 287 144, EP-A-0 297 576, EP-A-0 301 300, EP-A-0 353 797, EP-A-0 354 261, EP-A-0 401 565, EP-A-0 424 705, EP-A-0 512 524 und EP-A-0 584 818.

Es ist bevorzugt, wenn der zur Erzeugung der zweiten Überzugsschicht verwendete Elektrotauchlack einen Farbton aufweist, der dem des zur Erzeugung der dritten Überzugsschicht verwendeten Basislackes nahekommt oder gleich ist. Bevorzugt ist unter einander nahekommenen Farbtönen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verstehen, daß der sich aus Helligkeitsdifferenz, Bunttondifferenz und Buntheitsdifferenz zusammensetzende Farbabstand zwischen den jeweils bei dekender Lackierung und einer Meßgeometrie von (45/0°) bestimmten Farbtöne der zweiten und der dritten Überzugsschicht einen n-fachen ΔE^* (CIELAB)-Wert nicht überschreitet, wobei als ΔE^* (CIELAB)-Bezugswert derjenige gilt, der sich in dem dem Fachmann geläufigen CIE-x,y-Diagramm (Chromatizitätsdiagramm) in Anlehnung an DIN 6175 für den Farbton der dritten Überzugsschicht ergibt und wobei folgende Beziehung gilt:

$n < 90$ im mit $\Delta E^* = 0,3$ gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,

$n < 50$ im mit $\Delta E^* = 0,5$ gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,

$n < 40$ im mit $\Delta E^* = 0,7$ gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms,

$n < 30$ im mit $\Delta E^* = 0,9$ gekennzeichneten Bereich des CIE-x,y-Diagramms.

Als Klarlacküberzugsmittel für die Erzeugung der vierten und gegebenenfalls weiterer Überzugsschichten sind grundsätzlich alle üblichen Klarlacke oder transparent farbig oder farblos pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Dabei kann es sich um ein- oder mehrkomponentige Klarlacküberzugsmittel handeln. Sie können lösemittelfrei (flüssig oder als Pulverklarlack) sein, oder es kann sich um Systeme auf der Basis von Lösemitteln handeln oder es handelt sich um wasserverdünnbare Klarlacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z. B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch, stabilisiert sind. Bei den wasserverdünnbaren Klarlacksystemen kann es sich um wasserlösliche oder in Wasser dispergierte Systeme, beispielsweise Emulsionssysteme oder Pulverslurry-Systeme handeln. Die Klarlacküberzugsmittel härten beim Einbrennen unter Ausbildung kovalenter Bindungen infolge chemischer Vernetzung aus.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Klarlacken handelt es sich um übliche Klarlacküberzugsmittel, die ein oder mehrere übliche Basisharze als filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Basisharze nicht selbstvernetzend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Basisharzkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acryl-Copolymer-Harze verwendet werden. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Basisharze, d. h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Basisharze komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Basisharz und Vernetzer sind: Carboxyl/Epoxid, an Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/Methylolether, an Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/Freies Isocyanat, an Kohlenstoff oder Silizium direkt gebundenes Hydroxyl/Blockiertes Isocyanat, (Meth)acryloyl/CH-acide Gruppe. In diesem Zusammenhang sind unter direkt an Silizium gebundenen Hydroxylgruppen auch latente Silanolgruppen, wie z. B. Alkoxysilangruppen, zu verstehen. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementären Funktionalitäten in einem Klarlack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Klarlacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern können die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacke lackübliche Additive, wie z. B. Katalysatoren, Verlaufsmittel, Farbstoffe, insbesondere jedoch Rheologiesteuerer, wie Mikrogele, NAD (= non-aqueous-dispersions), disubstituierte Harnstoffe ("sagging control agents"), sowie Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien enthalten.

Beispiele für ein- (1K) und zweikomponentige (2K) nicht-wäßrige Klarlackssysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-38 26 693, DE-A-40 17 075, DE-A-41 24 167, DE-A-41 33 704, DE-A-42 04 518, DE-A-42 04 611, EP-A-0 257 513, EP-A-0 408 858, EP-A-0 523 267, EP-A-0 557 822, WO-92 11 327.

Beispiele für ein- (1K) oder zweikomponentige (2K)

Wasserklarlackssysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Klarlack eingesetzt werden können, findet man in DE-A-39 10 829, DE-A-40 09 931, DE-A-40 09 932, DE-A-41 01 696, DE-A-41 32 430, DE-A-41 34 290, DE-A-42 03 510, EP-A-0 365 098, EP-A-0 365 775, EP-A-0 496 079, EP-A-0 546 640.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung der transparenten Überzugsschicht bevorzugt eingesetzten Pulverklarlackssysteme findet man in EP-A-0 509 392, EP-A-0 509 393, EP-A-0 522 648, EP-A-0 544 206, EP-A-0 555 705, DE-A-42 22 194, DE-A-42 27 580.

Der transparente Überzug kann in einer einzigen Schicht oder in Form von mehreren Schichten aus dem gleichen oder aus mehreren verschiedenen transparenten Überzugsmitteln aufgebracht werden. Zweckmäßig wird die transparente Überzugsschicht jedoch als vierte Schicht aus nur einem Klarlacküberzugsmittel aufgebracht. Bevorzugt werden dabei solche Klarlacküberzugsmittel verwendet, die eine möglichst geringe Ablaufneigung besitzen, beispielsweise festkörperreiche Klarlacke mit entsprechend eingestelltem rheologischen Verhalten. Besonders bevorzugt sind Pulverklarlacke.

Als Substrat für das erfindungsgemäße Verfahren sind elektrisch leitfähige Materialien, wie beispielsweise Metalle geeignet. Insbesondere geeignet sind z. B. Automobilkarossen oder Teile davon, sie können aus vorbehandeltem oder unvorbehandeltem Metall oder elektrisch leitendem oder mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehenen Kunststoff bestehen. Auf diese Substrate wird die erste Überzugsschicht aus dem wäßrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch in üblicher Weise in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 5 bis 15 µm abgeschieden und beispielsweise bei Temperaturen zwischen 130 und 180°C eingebrannt.

Auf das so erhaltene mit einer einen spezifischen Widerstand von insbesondere 10^3 bis 10^8 Ohm·cm aufweisenden ETL-Schicht versehene Substrat wird die zweite Überzugsschicht aus einem zweiten von (I) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 5 bis 35 µm, bevorzugt zwischen 10 bis 25 µm, aufgetragen und ebenfalls beispielsweise bei Temperaturen zwischen 130 und 180°C eingebrannt. Die zweite Überzugsschicht besitzt im allgemeinen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit, d. h. sie weist im eingebrannten Zustand einen spezifischen Widerstand von im allgemeinen über 10^9 Ohm·cm auf.

Anschließend erfolgt der Spritzauftrag der dritten Überzugsschicht aus dem farb- und/oder effektgebenden Basislack in einer vom Farbton abhängigen Trockenschichtdicke von 10 bis 25 µm, beispielsweise durch Druckluftspritzen, Airless-Spritzen oder ESTA-Hochrotationsspritzen.

Im Anschluß an die Applikation der dritten farb- und/oder effektgebenden Überzugsschicht erfolgt nach einer kurzen Ablüftphase, z. B. bei 20 bis 80°C, der Auftrag des Klarlacks im Naß-in-Naß-Verfahren. Die vierte Überzugsschicht wird aus einem üblichen flüssigen oder Pulverklarlack (in diesem Fall handelt es sich um einen Trocken-in-Naß-Applikation) aufgebracht und gemeinsam mit der dritten Überzugsschicht beispielsweise bei Temperaturen von 80 bis 160°C eingebrannt. Gegebenenfalls können weitere Klarlackschichten aus dem gleichen oder davon verschiedenen Klarlacküberzugsmitteln aufgebracht werden. Erfindungsgemäß wird so gearbeitet, daß die Schichtdicke der transparenten Über-

zugsschicht oder die Gesamtschichtdicke der transparenten Überzugsschichten zwischen 40 und 80 µm, bevorzugt zwischen 50 und 60 µm beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung von Mehrschichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeuglackierungen mit im Vergleich zum Stand der Technik vergleichbarem Gesamteigenschaftsniveau sowie verbessertem Glanz und Decklackstand. Es hat sich gezeigt, daß hervorragende Eigenschaften durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise erzielt werden, obwohl diese den Wegfall von üblichen Spritzfüllerschichten ermöglicht. Trotz hoher Schichtdicke beim Klarlackauftrag sind die Gesamtschichtdicken der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierungen sehr gering. Sie liegen insbesondere bei 90 bis 130 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf einem elektrisch leitfähigen Substrat eine erste Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (I) elektrophoretisch aufgetragen und anschließend eingebrannt wird, worauf weitere Überzugsschichten aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als Überzugsmittel (I) ein solches verwendet, das zu einer im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähigen Überzugsschicht führt, worauf nach dem Einbrennen der ersten Überzugsschicht eine elektrisch isolierende zweite Überzugsschicht aus einem von (I) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird, worauf als dritte Überzugsschicht eine Basislackschicht aus einem farb- und/oder effektgebenden Überzugsmittel aufgetragen und mit einer vierten, transparenten Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel überlackiert und mit dieser gemeinsam eingebrannt wird, wobei die vierte Schicht entweder als Deckschicht gebildet wird oder als Zwischenschicht, auf die anschließend eine oder mehrere weitere transparente Überzugsschichten aufgetragen werden, wobei die Schichten des Lackaufbaus in einer Dicke aufgetragen werden, die zu einer Gesamttrockenschichtdicke von 90 bis 130 µm und einer Trockenschichtdicke der transparenten Überzugsschicht oder Überzugsschichten von 40 bis 80 µm führen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Kraftfahrzeugen oder Kraftfahrzeugteilen durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der zweiten Überzugsschicht ein Elektrotauchlack verwendet wird, der einen Farbton aufweist, der dem zur Erzeugung der dritten Überzugsschicht verwendeten Überzugsmittel nahekommt oder gleich ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockenschichtdicke der ersten Überzugsschicht 5 bis 15 µm, die der zweiten Überzugsschicht 5 bis 35 µm und die der dritten 10 bis 25 µm beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Klarlackschicht oder die Klarlackschichten unter Verwendung eines Pulverlacks hergestellt werden.

- Leers ite -